

POWERED BY Dialog

(7)

Aq. coating emulsions from adduct of polyvinyl resin - and epoxy monomer, with partic. acid number, hardening by radiation to water -resistant films
Patent Assignee: KANSAI PAINT CO LTD

Patent Family

| Patent Number | Kind | Date | Application Number | Kind | Date | Week | Type |
|---------------|------|----------|--------------------|------|------|--------|------|
| NL 7507052 | A | 19751216 | | | | 197601 | B |
| JP 51017922 | A | 19760213 | | | | 197613 | |
| JP 51023531 | A | 19760225 | | | | 197615 | |
| ✓ US 4033920 | A | 19770705 | | | | 197728 | |
| GB 1514804 | A | 19780621 | | | | 197825 | |
| IT 1036995 | B | 19791030 | | | | 198007 | |
| NL 163794 | B | 19800516 | | | | 198023 | |
| JP 81048522 | B | 19811116 | | | | 198150 | |

Priority Applications (Number Kind Date): JP 7475166 A (19740701); JP 7467698 A (19740614)

Abstract:

NL 7507052 A

An aq. emulsion of an unsatd. resin is prepd. by (a) prepng. by soln. polymsn., a polyvinyl resin with acid number 50-230 and number mol. wt. 10,000-200,000, (b) adding a monomer contg. an epoxy gp. and a reactive unsatd. gp., to give an unsatd. resin with acid number 20-60 and degree of unsatn. 0.5-3, (c) removing the polymsn., solvent under reduced press., (d) neutralising residual acid gps. with 0.4-1.2 equivs. of a base, and (e) dispersing the neutralised prod. in water. The coatings are hardened by irradiation without evolution of volatile cpds. The emulsions give smooth coating films, resistant to water and to impact.

Derwent World Patents Index Latest

© 2001 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 352 Accession Number 1564897



(¥2,000)

特 許 願

昭和 49 年 7 月 1 日

特 許 庁 長 官 殿

1. 発 明 の 名 称

新規な不飽和樹脂エマルジョンの製法

2. 発 明 者

住 所

神奈川県平塚市八幡1200番地
関西ペイント株式会社技術本部内

氏 名

磯 崎 理 (外2名)

3. 特 許 出 願 人

住 所

兵庫県尼崎市神崎365番地

名 称

関西ペイント株式会社

代表者 坂 東 依 彦

4. 代 理 人

住 所

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

氏 名

(6222) 弁理士 秋 元 輝 雄
外 1 名

5. 添 附 書 類 の 目 録

(1) 明 細 書

1 通

(3) 委 任 状

(2) 図 面

1 通

49-075166

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 51-23531

④ 公開日 昭51. (1976) 2.25

② 特願昭 49-75166

② 出願日 昭49. (1974) 7.1

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

6660 48

7144 48

7202 48

7202 48

⑤ 日本分類

250A121.1
250C122.12
240B825.1
240D61⑤ Int. Cl²C08J 3/02
C08L 33/08
C09D 5/00
C09D 3/94

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

新規な不飽和樹脂エマルジョンの製法

2. 特 許 請 求 の 範 囲

溶液重合によつて、分子量10,000~200,000および酸価50~230のビニル樹脂と合成し、エポキシ基と反応性不飽和基を有するモノマーを付加させて、酸価20~60 および不飽和度(樹脂1kg当りの不飽和基のモル数)0.5~3.0の不飽和樹脂を作成し、沸点190℃以上の反応性不飽和基を有するモノマーを樹脂100に対し5~10部添加し減圧して溶剤をのぞき、しかる後に残存酸基に対し0.4~1.2当量の塩基で中和し、水に分散することを特徴とする新規な不飽和樹脂エマルジョンの製法。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は、反応性不飽和基を有する水分散不飽和樹脂エマルジョンの製法に関する。

近年、電子線、紫外線等放射線で硬化塗膜を得る方法が注目されていて、それに用いられる不飽和樹脂の開発が行なわれているが、従来の不飽和

樹脂は反応性不飽和モノマー、あるいは有機一般溶剤で希釈され、ワニスもしくはエナメル用ビヒクルとして用いられている。これらを基体に塗装し、電子線あるいは紫外線と照射して硬化させ架橋塗膜にするわけであるが、本来の照射硬化樹脂のイメージである省資源、無公害にはほど遠い内容の物で、塗装時又は硬化時にモノマーもしくは溶剤が大気中に気散してしまう欠点がある。そこで有機溶剤の気散しない不飽和樹脂、すなわち高沸点液状不飽和オリゴマーまたは水溶性もしくは水分散型の不飽和樹脂の開発が望まれていた。

本発明者はこれらの情状にかんがみ、水分散型の不飽和樹脂で、ほとんど有機溶剤の気散がなく塗装でき、しかも硬化塗膜の平滑性、耐水性にくれた樹脂を開発することに成功した。

すなわち本発明は、通常用いられる溶液重合によつて分子量10,000~200,000および酸価50~230のビニル樹脂を合成し、エポキシ基と反応性不飽和基を有するモノマーを付加させて、酸価20~60および不飽和度0.5~3.0の不飽和樹脂を作成して沸点

190℃以上の反応性不飽和基を有するモノマーを樹脂100に対し5~60部添加し、減圧により反応溶媒のみを取りのぞき、しかる後に残有酸基に対し0.4~1.2当量の塩基で中和し、水に分散することを特徴とする新規な不飽和樹脂エマルションの製法に係わるものである。

本発明のエマルション製造方法は、まずコンプンサー、窒素吹き込み装置、温度計、滴下装置、攪拌装置を有する4つ口フラスコに重合反応溶媒を入れ、攪拌、窒素流通しながら、重合温度まで昇温させる。重合温度になつたら、重合性モノマー混合物に熱重合開始剤を溶解させたものを2~4時間で反応溶媒中に滴下させる。その間温度は目的とする重合温度にたもたせることが必要である。X、場合によつてはモノマー滴下終了後適量の熱重合開始剤溶液を20~60分間で滴下し、重合率を上げる。その後3~6時間その温度で保もち、熟成を行なうと、ベースの高酸価樹脂が合成終了する。

次にこのベース樹脂に、グリシジル(メタ)アクリレートのごとき、エポキシ基と反応性不飽和

基を有するモノマー、ハイドロキノンのごとき熱重合禁止剤そしてエポキシ開環触媒を添加し、80℃~140℃で2~5時間反応させ、ベース樹脂の酸基にエポキシ基と反応性不飽和基を有するモノマーを付加させて、不飽和樹脂を作成する。これに2-ヒドロキシエチルメタアクリレートのごとき沸点190℃以上の反応性不飽和基を有するモノマーを樹脂100に対し5~60部添加する。

次に80℃~120℃で減圧し、重合溶媒を取りのぞく、モノマーの添加により低粘度化されるので反応溶媒のみを取りのぞくのは容易である。

この樹脂にアンモニア水のごとき塩基を加え中和し、蒸留水で希釈し、十分攪拌すると、半透明あるいは白濁したエマルションになる。

本発明でまず合成するビニル樹脂とは、酸モノマーとしてアクリル酸、メタクリル酸、正リン酸モノアクリルエステル、正リン酸モノメタクリルエステルから選ばれた1種以上と、スチレン、アクリル酸又はメタクリル酸のメチル、エチル、n-ブチル、i及び2-ブチル、2-エチルヘキシ

ル2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、ラウリルのエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、Nメチロールアクリルアミド、Nメタロールメタクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミド等との共重合物であつて、分子量10,000~200,000、酸価50~230のものである。重合反応溶媒は、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、等アルコール系が好ましいが、高酸価のベース樹脂を溶解し、120℃以下で減圧(10 mmHg)除去できる溶剤であればほとんどのものが使用することができる。重合開始剤はベンゾインパーオキサイド、ラウリルパーオキサイドのごときパーオキサイド、アジビスイソブチロニトリル、アジビスバレロニトリルのごときアジ化合物、1-ブチルパーオクテートのごときパーエステル等、一般の重合開始剤が使用できる。

反応性不飽和基とエポキシ基を有するモノマーとは、グリシジルアクリレート、グリシジルメタ

アクリレート、アリルグリシジルエーテルであつて、これらから選ばれた1種以上を、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、パラベンゾキノン、1,5-1-ブチルフェノール等熱重合禁止剤の存在下で、トリエチルアミン、トリブチルアミン、テトラエチルアンモニウムクロライド等、エポキシと酸の付加反応触媒を添加して、ベース樹脂に付加させる。禁止剤は普通100~2000 ppm、触媒は0.5~5%使用される。

本発明で使用する沸点170℃以上の反応性不飽和基を有するモノマーとは、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-ヒドロキシプロピルのメタクリレートおよびアクリレート、2-エチルヘキシル、ラウリルのメタアクリレートおよびアクリレート、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオールのジアクリレートおよびジメタアクリレート、トリメチロールプロパン、トリメチロールエ

タンのトリアクリレートおよびトリメタアクリレートである。

本発明で使用される塩基とはアンモニア水、カ性カリ、カ性ソーダ等無機塩基、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミノエチルメタアクリレート等である。

本発明においてベース樹脂の分子量の範囲を限つてあるが、10,000以下では安定なエマルジョンが合成できないし、200,000以上では付加反応時および減圧時にゲル化しやすく、又、重合溶媒を取りのぞくのも容易でないからである。ベース樹脂の酸価に範囲を限つてあるのは、付加反応終了時の酸価および、不飽和度の範囲限定によるものである。付加反応終了後の不飽和樹脂の酸価が20以下では、中和当量をふやしても安定なエマルジョンとならず、60以上では、水溶性になりやすいし、塗膜の耐水性が悪くなつてしまう。不飽和度が0.5以下では、十分な架橋塗膜を得ることがむ

ずかしく、3.0以上にするのは製造上ゲル化しやすくなつてしまう。また、3.0以上もの不飽和度は、塗膜性能上、特に物理的性能上好ましくない。沸点190℃以上の反応性不飽和基を有するモノマーを樹脂100に対し、5以下の添加では、粘度の低下が少なく減圧して重合反応溶媒を取りのぞくのが困難になる。又、塗装後、フローが悪く、つやが出にくくなる。

一方60以上添加すると、エマルジョンが不安定になるし塗膜の物理性特に、衝撃性に好ましくない影響を与える。

すなわち、このモノマーの添加の目的は有機キ発溶媒の減圧除去をたやすくするためと、塗面の平滑性を向上させるためである。

中和する塩基量が0.4～1.2当量の範囲からはずれると、中和前の酸価にかかわらず安定なエマルジョンにならない。

本発明で製造されたエマルジョンは、基体に塗布後、常温で10分間、あるいは100℃の熱風下数分間で水が気散し、透明な薄膜となる。これに電

子線または γ 線を照射すれば、溶剤に不溶の架橋塗膜となる。あらかじめベンザイン系あるいはアゾ系の光増感剤を添加しておけば、紫外線によつても架橋塗膜になる。こうして得られた架橋塗膜は、物理性、耐水性にすぐれ塗面も平滑であり、種々の用途に使用することができる。

以下にこの不飽和エマルジョンの製造実施例を示す。

実施例(1)

3ℓの四つ口フラスコに、コンデンサー、温度計、攪拌器、窒素ガス流通器、滴下装置を取り付け、1Kgのエチルアルコールを添加し、攪拌しながら80℃に昇温した。そこに窒素を流通させながら、温度を80℃に保つて以下に示めすアクリルモノマーと重合開始剤の混合物を3時間で滴下した。

| | |
|------------------|-------|
| メチルメタアクリレート | 100 g |
| スチレン | 100 |
| n-ブチルアクリレート | 498 |
| メタアクリル酸 | 172 |
| 2-ヒドロキシエチルアクリレート | 130 |

i-ブチルパーオクテート 5 g

滴下終了後2時間80℃で熟成し、その後以下に示めす追過触媒溶液を30分間で滴下した。

i-ブチルパーオクテート 1.0 g
エタノール 10

滴下終了後さらに3時間80℃で熟成し、ベース樹脂を合成終了した。次に以下に示めす化合物を添加し、80℃で反応させた。

グリシジルメタアクリレート 142 g
テトラエチルアンモニウムクロライド 2
パラベンゾキノ 1

樹脂酸価50になつたところで2-ヒドロキシエチルアクリレートを100 g添加しその温度のまま真空ポンプで減圧し、エタノールをのぞいた。

実施例(2)

実施例(1)と同様の反応装置反応条件で以下のモノマーを共重合した。溶媒はn-ブタノール使用

アクリル酸アミド 130 g
i-ブチルアクリレート 480
2-エチルヘキシルメタアクリレート 102

| | |
|--------------|-------|
| アクリル酸 | 288 g |
| ベンザインパーオキサイド | 20 |

次に以下に示めす化合物を添加し、温度 120 °C で反応させた。

| | |
|--------------|-------|
| グリシジルアクリレート | 256 g |
| アリルグリシジルエーテル | 172 |
| トリエチルアミン | 15 |
| ハイドロキノン | 1 |

樹脂酸価 20 になつたら 3 - ヒドロキシプロピルアクリレート を 560 g 添加し、その温度で真空ポンプで減圧し、n - ブタノールをのぞいた。

比較例(1)

実施例(1)と同様に溶媒として酢酸エチルを用いて以下のモノマーを共重合した。反応温度 80 °C

| | |
|-----------|-------|
| エチルアクリレート | 730 g |
| スチレン | 180 |
| アクリル酸 | 90 |

ベース樹脂に実施例(1)と同様に以下に示めす化合物を添加し 80 °C で反応させた。

| | |
|---------------|-------|
| グリシジルメタアクリレート | 142 g |
|---------------|-------|

(2) - イ

実施例(2)の不飽和樹脂をジエタノールアミンで 1.0 当量中和し、水 2 kg に分散した。

(2) - ロ

実施例(2)の不飽和樹脂をトリエチルアミンで 0.3 当量中和し、水 2 kg に分散した。

(3) - イ

比較例(3)の不飽和樹脂をアンモニア水で 1.2 当量中和し、水 2 kg に分散した。

10 日後の分散状態 塗装後 10 分後の分散状態

| | | |
|---------|------|---|
| (1) - イ | 半透明◎ | ◎ |
| (1) - ロ | 白濁◎ | ○ |
| (1) - ハ | 半透明◎ | ◎ |
| (2) - イ | 半透明○ | ◎ |
| (2) - ロ | 分離× | - |
| (3) - イ | 分離× | - |

10 日後のエマルションの状態の良いものについてミガキ軟鋼板に 30 μ の膜厚に塗装し、常温で 10

樹脂酸価 15 になつた所で、1, 6 - ヘキサジオールジアクリレートを 100 g 添加し減圧して酢酸エチルをのぞいた。

実施例(1) 実施例(2) 比較例(1)

| | | | |
|--|-----|-----|-----|
| ベース樹脂酸価 | 112 | 223 | 70 |
| 付加反応終了酸価 | 50 | 20 | 15 |
| 減圧後樹脂分 | | | |
| (不飽和樹脂と沸点 (190 °C 以上のモノ) (マーの合計) | 98% | 99% | 97% |

(1) - イ

実施例(1)の不飽和樹脂をアンモニア水で 1.0 当量中和し、水 2 kg に分散した。

(1) - ロ

実施例(1)の不飽和樹脂をトリエチルアミンで 0.5 当量中和し、水 2 kg に分散した。

(1) - ハ

実施例(1)の不飽和樹脂にベンザイン 5 g を添加した後アンモニア水で 1.2 当量中和し、水 2 kg に分散した。

分間セッティングした後、(1) - ハ以外は電子線 10 MR, (1) - ハは 2 KW 高圧水銀燈 30 cm の距離から紫外線 2 分間照射して硬化塗膜を得た。

硬度 塗面付着性 衝撃性 (デュポン 1/2 インチ 500g) 耐水性 40 °C 20 日

| | | | |
|---------|----------------------|---------|----------------|
| (1) - イ | 2 H ● ◎ ◎ | < 50 cm | ◎ |
| (1) - ロ | 2 H ● ○ ● ○ | 40 | ◎ |
| (1) - ハ | H ◎ ● ◎ | > 50 | ○ 小さな アリスダ少 |
| (2) - イ | H ◎ ● ○ | 30 | ◎ |
| * | 2 H [●] △ ◎ | > 50 | ◎ |

* 実施例(1)において 2 - ヒドロキシエチルアクリレートを 100 g 添加しないで減圧し、エタノールを 85% のぞいた後 (1) - イと同じ条件で中和して塗装したもの

特許出願人 関西ペイント株式会社

代理人 秋 元 輝 雄

同 秋 元 不二

6. 前記以外の発明者及び代理人

(1) 発明者

住所 神奈川県平塚市入幡^{イワツバ}1200番地
^{カンサイ}関西ペイント株式会社^{ギンギョウホンブナイ}技術本部内

氏名 ^{ワタ}渡 ^{ナベ} 辺 ^{タダシ} 忠

住所 同上

氏名 ^{サカ} 坂 ^{モト} 本 ^{ミツ} 富 ^弘 弘

(2) 代理人

住所 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

氏名 (1615) 弁理士 秋 元 不 二

特開 昭51-23531 (5)

手 続 補 正 書

昭和 49 年 8 月/3 日

特許庁長官 殿

(特許庁審査官

殿)

1. 事件の表示

昭和 49 年 特 許 願 第 75166 号

2. 発明の名称

^{シン}新規な不飽和樹脂エマルションの製法

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

氏名(名称)

^{カンサイ}関西ペイント株式会社

4. 代理人

住所 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

電話 (211) 4501~3番

氏名 (6222) 弁理士 秋 元 輝

住所 同 所

氏名 (1615) 弁理士 秋 元 不 二

5. 補正命令の日付(自発)

発送日 昭和 年 月 日

6. 補正の対象

特許請求の範囲及び発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

別紙のとおり

特 許 庁

特願昭49-75166号

「新規な不飽和樹脂エマルションの製法」

補 正 の 内 容

1. 明細書第1頁第4行目乃至第14行目の「特許請求の範囲」の欄の記載をつぎのとおり訂正する。

2. 特許請求の範囲

溶液重合によつて、分子量10,000~200,000および酸価50~230のビニル樹脂を合成し、エポキシ基と反応性不飽和基を有するモノマーを付加させて、酸価20~60および不飽和度(樹脂1kg当りの不飽和基のモル数)0.5~3.0の不飽和樹脂を作成し沸点190℃以上の反応性不飽和基を有するモノマーを樹脂100に対し5~10部添加し減圧して溶剤をのぞき、しかる後に残存酸基に対し0.4~1.2当量の塩基で中和し、水に分散することを特徴とする新規な不飽和樹脂エマルションの製法。

2. 明細書第2頁第4行目の「紫外線と」を「紫外線を」と訂正する。

3. 同第2頁第8行目、同頁第9行目、同頁第13行目、同第8頁末行の「気散」を「揮散」と訂正する。

4. 同第2頁第12行目の「情沈」を「情況」と訂正する。

5. 同第2頁第15行目の「成効」を「成功」と訂正する。

6. 同第3頁第7行目の「コンブ」を「コンデ」と訂正する。

7. 同第3頁第15行目の「X、」を削除する。

8. 同第4頁第4行目の「コボキシ」を「エポキシ」と訂正する。

9. 同第4頁末行の「i及び2」を「iso」と訂正する。

10. 同第5頁第13行目の「ベンゾイン」を「ベンゾイル」と訂正する。

11. 同第6頁第10行目の「170」を「190」と訂正する。

12. 明細書第8頁第10行目の「物理性特に」を
「物理性、特に」と訂正する。
13. 同第14頁表中の「(1)-イ」欄の「 $< 50\text{ cm}$ 」を
「 $> 50\text{ cm}$ 」と訂正する。
14. 同第14頁表中の「(1)-ハ」欄の「アリスト少」
を「ブリスト少」と訂正する。

特許出願人 関西ペイント株式会社

代理人 秋 元 輝 雄

外 1 名